

**MANUFACTURE OF LITHIUM BATTERY AND POSITIVE ELECTRODE OF LITHIUM BATTERY**

Patent Number: JP11329415

Publication date: 1999-11-30

Inventor(s): TANIGUCHI SHUNJI; ADACHI KAZUYUKI; YOSHIO MASAYUKI; NOGUCHI HIDEYUKI; HASHIMOTO TSUTOMU; TAJIMA HIDEHIKO; HASHIZAKI KATSUO

Applicant(s): KYUSHU ELECTRIC POWER CO INC;; MITSUBISHI HEAVY IND LTD

Requested

Patent: ☐ JP11329415

Application

Number: JP19980137166 19980519

Priority Number

(s):

IPC

Classification: H01M4/02; H01M4/04; H01M4/58; H01M4/62; H01M10/40

EC

Classification:

Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium battery in which decline of a discharge capacity associated with cycle progression can be prevented and energy density can be enhanced.

**SOLUTION:** A lithium battery, equipped with a porous positive electrode which has a porosity of 10% or more and 65% or less, and which includes at least a positive electrode active material complex 1, composed by coating a conductive polymer 4 on the surface of positive-electrode active material 3, is adopted. Hereby, direct contact between the positive electrode active material 3 and electrolytic solution can be prevented and the positive electrode active material 3 does not dissolve in the electrolytic solution, therefore decline of a discharge capacity can be prevented and energy density of the lithium battery can be improved.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11329415 A**

(43) Date of publication of application: **30 . 11 . 99**

(51) Int. Cl

**H01M 4/02**  
**H01M 4/04**  
**H01M 4/58**  
**H01M 4/62**  
**H01M 10/40**

(21) Application number: **10137166**

(22) Date of filing: **19 . 05 . 98**

(71) Applicant:

**KYUSHU ELECTRIC POWER CO  
INC MITSUBISHI HEAVY IND LTD**

(72) Inventor:

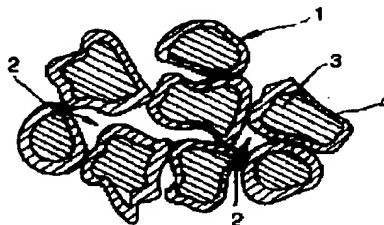
**TANIGUCHI SHUNJI  
ADACHI KAZUYUKI  
YOSHIO MASAYUKI  
NOGUCHI HIDEYUKI  
HASHIMOTO TSUTOMU  
TAJIMA HIDEHIKO  
HASHIZAKI KATSUO**

**(54) MANUFACTURE OF LITHIUM BATTERY AND  
POSITIVE ELECTRODE OF LITHIUM BATTERY**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium battery in which decline of a discharge capacity associated with cycle progression can be prevented and energy density can be enhanced.

**SOLUTION:** A lithium battery, equipped with a porous positive electrode which has a porosity of 10% or more and 65% or less, and which includes at least a positive electrode active material complex 1, composed by coating a conductive polymer 4 on the surface of positive-electrode active material 3, is adopted. Hereby, direct contact between the positive electrode active material 3 and electrolytic solution can be prevented and the positive electrode active material 3 does not dissolve in the electrolytic solution, therefore decline of a discharge capacity can be prevented and energy density of the lithium battery can be improved.



COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329415

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

4/04

4/04

A

4/58

4/58

4/62

4/62

Z

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-137166

(22) 出願日

平成10年(1998)5月19日

(71) 出願人 000164438

九州電力株式会社

福岡県福岡市中央区渡辺通2丁目1番82号

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 谷口 俊二

福岡県福岡市南区塩原二丁目1番47号 九

州電力株式会社総合研究所内

(72) 発明者 足立 和之

福岡県福岡市南区塩原二丁目1番47号 九

州電力株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

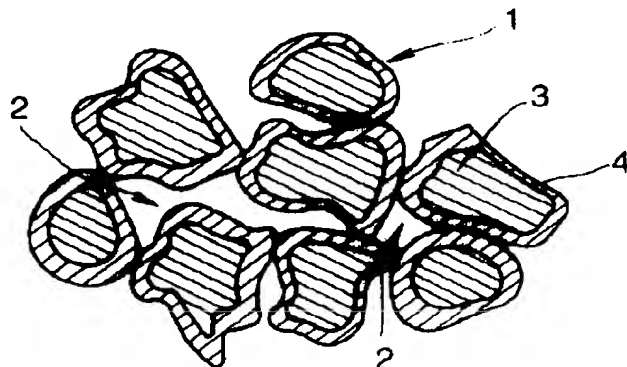
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池及びリチウム電池の正極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 サイクル進行に伴う放電容量の低下を防ぐとともに、エネルギー密度を高くすることが可能なリチウム電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質3の表面に導電性高分子4を被覆してなる正極活物質複合体1を少なくとも含み、気孔率が10%以上65%以下である多孔質な正極を備えたリチウム電池を採用することにより、正極活物質3と電解液との直接的な接触が防がれて、正極活物質が電解液に溶解しないので、放電容量の低下を防いで、リチウム電池のエネルギー密度を向上できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質の表面に導電性高分子を被覆してなる正極活物質複合体を少なくとも含み、前記正極活物質複合体同士が固定されてなる多孔質な正極を備えることを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】 前記多孔質な正極の気孔率が、10%以上65%以下であることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池。

【請求項3】 前記正極活物質は、下記の組成式で表される複合酸化物であることを特徴とする請求項1または請求項2記載のリチウム電池。



ただし、組成比を示す $x$ は、 $0 < x \leq 2$ である。

【請求項4】 正極活物質粒子の表面に導電性高分子を被覆して正極活物質複合粒子を形成し、該正極活物質複合粒子群を加圧することにより前記正極活物質複合体同士を圧着することを中心とするリチウム電池の正極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム電池の軽量化、小型化の見地から、リチウム電池に用いられる正極活物質は高容量であることが好ましく、少なくとも100mAh/g以上の容量を有することが望ましい。

【0003】そこで、リチウム電池の正極活物質には、層状化合物であるコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウムや、スピネル構造であるマンガン酸リチウムなどの使用が検討されている。特に、コバルト酸リチウムは、小型のリチウム電池の正極活物質として既に実用化されている。しかし、電気自動車用や電力貯蔵用の大型の電池を想定した場合には、資源量が豊富で安価なマンガンを含むマンガン酸リチウムが正極活物質として有望である。

【0004】一方、リチウムイオン二次電池の電解液に用いられる電解質塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ など、様々な塩があるが、イオン伝導率および価格などの面から現在では $\text{LiPF}_6$ が用いられている。従って、現在では、マンガン酸リチウムからなる正極活物質と $\text{LiPF}_6$ を含む電解液からなるリチウム電池の開発が積極的に行われている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、マンガン酸リチウムと $\text{LiPF}_6$ を含む電解液からなるリチウム電池は、充放電サイクルの進行とともに、マンガン酸リチウムのマンガンが電解液に溶解して、マンガン酸リチウムの重量当たりの充放電容量が急激に低下するという課題

があった(J.M.Tarasconら、J.Electrochem.Soc., Vol138, No.10 p2859-2864)。マンガンの溶出の原因は、 $\text{LiPF}_6$ が分解して生成するフッ化水素酸(HF)によりマンガン酸リチウムが分解されるためと考えられている。特に、50℃以上でリチウム電池を作動させると、 $\text{LiPF}_6$ の分解が顕著に進んでマンガンの溶出量が多くなってマンガン酸リチウムの充放電容量が著しく低下する。

【0006】一方、正極活物質の容量向上を目的として、導電性高分子のマトリックス中に正極活物質を分散させてシート状に成形する電極が提案されている(特開平7-130356号)。この電極は、電解液が直接正極活物質に触れないので、マンガン酸リチウムがHFに分解されることがなく、サイクル進行に伴うマンガン酸リチウムの充放電容量の低下が抑制されるという効果もある。しかし、導電性高分子が正極活物質の表面を厚く覆うために、導電性高分子のリチウムイオンに対する伝導率が低くなって、正極活物質にリチウムイオンが出入りする際の移動速度が小さくなって電極の内部抵抗が高くなり、充放電を行う際の電池電圧が低下してリチウム電池のエネルギー密度が低下してしまうという課題があった。

【0007】また、スピネル構造を有するマンガン酸リチウムを2.8V以下まで放電すると、リチウムが結晶中に過剰に挿入されて $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ の $x$ 値が大きくなり、結晶構造が変化してサイクル進行に伴い放電容量が低下するという課題があった。

【0008】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、充放電サイクルの進行に伴う放電容量の低下を防ぐとともに、エネルギー密度を高くすることが可能なリチウム電池を提供することを目的とする。

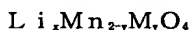
## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。本発明のリチウム電池は、正極活物質の表面に導電性高分子を被覆してなる正極活物質複合体を少なくとも含み、前記正極活物質複合体同士が固定されてなる多孔質な正極を備えることを特徴とする。また、前記多孔質な正極の気孔率は、10%以上65%以下であることが好ましい。

【0010】本発明のリチウム電池は、先に記載のリチウム電池であって、前記正極活物質が、下記の組成式で表される複合酸化物であることを特徴とする。



ただし、組成比を示す $x$ は、 $0 < x \leq 2$ である。また、前記正極活物質は、下記の組成式で表される複合酸化物であってもよい。



ただし、MはCo、Ni、Fe、Mg、Ba、Ag、Nbのうちの少なくとも1種以上の元素であり、組成比を

示す $x$ 、 $y$ は、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0 \leq y < 2$ である。

【0011】また、前記導電性高分子は、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン、ポリアセン、ポリアズレン、ポリフェニレンビニレンのうちの少なくとも1種以上を含有するものであることが好ましい。

【0012】本発明のリチウム電池の正極の製造方法は、正極活物質粒子の表面に導電性高分子を被覆して正極活物質複合粒子を形成し、該正極活物質複合粒子群を加圧することにより前記正極活物質複合同士を圧着することを特徴とする。

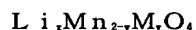
#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。本発明のリチウム電池は、正極活物質の表面に導電性高分子を被覆してなる正極活物質複合体を少なくとも含み、正極活物質複合同士が固定されてなる多孔質な正極を備えることを特徴とするものである。本発明の正極は、図1に示すように、正極活物質複合体1が多数集合して形成されたものであり、また、正極活物質複合体1同士の間には、多数の空孔2が形成されて多孔質な電極になっている。正極活物質複合体1は、図1に示すように、正極活物質3を導電性高分子4で被覆して、正極活物質3の表面に導電性高分子4の薄膜が形成されたものである。

【0014】正極活物質3は、下記の組成式で表されるスピネル構造を有する複合酸化物であることが好ましい。すなわち、



ただし、組成比を示す $x$ は、 $0 < x \leq 2$ である。または、



ただし、 $M$ は $Co$ 、 $Ni$ 、 $Fe$ 、 $Mg$ 、 $Ba$ 、 $Ag$ 、 $Nb$ のうちの少なくとも1種以上の元素であり、組成比を示す $x$ 、 $y$ は、 $0 < x \leq 2$ であり、 $0 \leq y < 2$ である。

【0015】正極活物質3の表面に導電性高分子4が被覆されたことにより、電解液が直接正極活物質3に接触することがない。従って、 $LiPF_6$ を塩とする電解液を用いた場合において、 $LiPF_6$ の分解によって生成する $HF$ により正極活物質3が分解されることがない。特に、正極活物質3として、 $Li_xMn_{2-x}O_4$  ( $0 < x \leq 2$ ) または  $Li_xMn_{2-x}M_yO_4$  ( $M$ は $Co$ 、 $Ni$ 、 $Fe$ 、 $Mg$ 、 $Ba$ 、 $Ag$ 、 $Nb$ のうちの少なくとも1種以上の元素、 $0 < x \leq 2$ 、 $0 \leq y < 2$ ) なる組成のマンガン酸リチウムを用いた場合は、 $HF$ によるマンガンの溶出が防がれて、 $Li_xMn_{2-x}O_4$ 、 $Li_xMn_{2-x}M_yO_4$ の重量当たりの充放電容量が低下することがない。また、正極活物質3の粒径や形状は、本発明において特に限定されるものではない。

【0016】本発明に用いられる導電性高分子4は、当該高分子の鎖上に共役二重結合が広がった高分子化合物

を指し、一例として、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン、ポリアセン、ポリアズレン、ポリフェニレンビニレンの単独、あるいはこれら導電性高分子の複数種をコポリマーとする共重合体などが挙げられる。本発明において、導電性高分子4は正極活物質3と電解液との直接の接触を抑制する作用を有するものであり、上記例に限定されるものではないが、リチウム電池の充放電電位域で高い電気伝導度を示すポリアニリンやポリピロールが特に好ましい。

【0017】また、導電性高分子4の電気伝導度をより高くするために、電子受容性もしくは電子供与性の試薬を、上記の導電性高分子に含浸または強制的に混合するいわゆるドーピングを行った導電性高分子4を用いてもよい。ここで、ドーピングする試薬には、 $AsF_5$ 、 $AsF_6$ 、 $AsF_6^-$ 、 $I_2$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $BF_4$ 塩、 $ClO_4$ 塩等を用いることができる。また、ドーピングする試薬の量は、導電性高分子1molに対して、 $0.5 \sim 1mol$ の範囲が好ましい。

【0018】導電性高分子4は電気伝導度が高いため、半導体である $Li_xMn_{2-x}O_4$ 、 $Li_xMn_{2-x}M_yO_4$ の電子電導を補助する導電助剤としての役割をも果たす。すなわち、正極活物質複合体1の表面にある導電性高分子4が、他の正極活物質複合体1の導電性高分子4と接触して電子電導のネットワークを形成することにより、正極の内部抵抗が小さくなる。また、導電性高分子4は、正極活物質複合体1同士を固定するバインダーとしての役割をも果たす。

【0019】本発明の正極は多孔質であるため、電解液が空孔2から侵入して正極活物質複合体1の表面に達して、リチウムイオンの拡散速度を大きくして正極の内部抵抗を小さくすることが可能となる。本発明の正極は、粒子状の正極活物質複合体1同士を互いに圧着してなるので、必然的に多孔質構造になるが、気孔率が小さすぎると正極中への電解液の浸透性が低下してリチウムイオンの移動が妨げられて内部抵抗が大きくなり、気孔率が大きすぎると正極活物質複合体1同士の接触が少なくなると正極の導電性が低下する。従って、正極の気孔率は、10%以上65%以下であることが好ましく、25%以上50%以下であることがより好ましい。ここで、気孔率とは、正極の体積に占める全ての空孔の容積の割合を示し、例えば水銀圧入法等の手段により測定される。

【0020】本発明において、正極活物質複合体1の導電性高分子4の含有率は、正極活物質3の表面積や導電性高分子4の密度などに応じて、正極活物質3を完全に被覆するのに適当な含有率を選定すればよい。導電性高分子4の含有率が低すぎると、正極活物質3が導電性高分子によって完全に被覆されないので好ましくない。特にマンガン酸リチウムからなる正極活物質3を用いた場

合には、導電性高分子4が被覆しない部分で電解液とマンガン酸リチウムとが接触してマンガン酸リチウムが溶解し、正極の充放電容量が低下してしまうので好ましくない。また、導電性高分子4の含有率が高すぎると、正極活物質3を被覆する導電性高分子4の厚さが厚くなり、さらに導電性高分子4の含有率が高くなると、特開平7-130356号公報のように導電性高分子のフィルム中にマンガン酸リチウムの粒子が埋没し、いずれの場合も導電性高分子によってリチウムイオンの伝導が妨げられて正極活物質複合体1表面でのリチウムの拡散速度が小さくなり、正極の内部抵抗が高くなるので好ましくない。従って、正極活物質複合体1における導電性高分子4の含有率は、0.5重量%以上5重量%以下であることが好ましい。

【0021】上述のリチウム電池に用いられる正極は、例えば次のようにして製造される。まず、正極活物質粒子の表面に導電性高分子を被覆して正極活物質複合粒子を得る。被覆の方法には、正極活物質粒子の表面に導電性高分子を化学的あるいは電気化学的に重合する方法等があるが、導電性高分子が溶剤に溶解するものであればその溶液に正極活物質粒子群を侵けて乾燥する方法が簡便である。例えば、ポリアニリンを溶解したN-メチルピロリドン溶液に、正極活物質粒子群を添加混合した後に、加熱してN-メチルピロリドンを除去することにより、フィルム状の緻密な被覆膜が正極活物質粒子の表面に形成される。

【0022】次に、得られた正極活物質複合粒子群を用いて多孔質な正極を製造する。多孔質な正極の製造方法には乾式法と湿式法がある。乾式法においては、正極活物質複合粒子群からなる粉体を、必要に応じて導電性高分子の粉体と混合した後に、一軸プレス等により加圧してA1等からなる集電基板に加圧して正極活物質複合粒子同士を圧着することにより多孔質な正極が得られる。必要に応じて、圧着時に熱を加えることで正極活物質粒子の表面にある導電性高分子を熔融させて正極活物質複合粒子同士を圧着しても良い。圧着の際の温度や圧力、時間などを適当に調節することで、正極の気孔率を調整することが可能となる。

【0023】一方、湿式法においては、正極活物質複合粒子群を、導電性高分子が不溶な溶媒に入れて混合し、必要に応じて導電性高分子の粉体を加えて混合してスラリー溶液とした後に、ドクターブレード法等の方法によりこのスラリー溶液を集電基板上に塗布して乾燥して成膜する。この膜を加圧または必要に応じて加熱加圧して正極活物質複合粒子同士を圧着する。湿式法においても、圧着の際の温度や圧力、時間などを適当に調節することで、正極の気孔率を調整することが可能となる。スラリー溶液の溶媒に導電性高分子が溶解すると、成膜時の乾燥段階で導電性高分子が緻密なフィルム状になって正極の多孔質性が失われてしまうので好ましくない。従

って、導電性高分子に対して溶解力の小さい溶媒を選定する必要がある。また溶媒は量産化の観点から、乾燥が容易で蒸発後の気体の毒性のないものが望ましい。以上のことから、ポリアニリンを導電性高分子に用いた場合は、トルエンやカルビトールなどが溶媒として適する。

【0024】上述のリチウム電池は、正極活物質3の表面に導電性高分子4が被覆されてなる正極活物質複合体1を含む正極が備えられており、電解液が直接正極活物質3に接触することがなく、特にLiPF<sub>6</sub>を塩とする電解液を用いた場合にLiPF<sub>6</sub>の分解によって生成するHFにより正極活物質3が溶解することがないので、正極活物質の重量当たりの充放電容量の低下を防いで充放電サイクルの進行に伴うリチウム電池の充放電容量の低下を防止できる。

【0025】また、上述のリチウム電池は、正極活物質複合体1からなる多孔質な正極を備えているので、電解液が正極活物質複合体1の表面に達して、リチウムイオンの拡散速度を大きくくなって正極の内部抵抗を小さくすることが可能となり、リチウム電池のエネルギー密度を高くすることができる。

【0026】

【実施例】（実施例）平均粒径4μmのマンガン酸リチウム(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、正極活物質)の粉体10gを、N-メチルピロリドン10gにポリアニリン0.5~5重量%を溶かした溶液に加えて混合した後、5分間放置し、200℃でN-メチルピロリドンを乾燥除去して、ポリアニリン被覆量の異なる正極活物質複合体を得た。この正極活物質複合体10gをバインダーであるエチレンプロピレンゴム1gと導電材であるカーボンブラック1gと共に、トルエン15gに分散してスラリー溶液を調製した。このスラリー溶液を、ドクターブレード法により、厚さ20μmのアルミニウム箔12に正極活物質複合体が10mg/cm<sup>2</sup>の目付量となるように塗布して成膜し、更に100℃で30分乾燥してトルエンを乾燥除去した。次に100℃で加熱しながら100kgf/cm<sup>2</sup>で10秒間熱圧着することにより正極11を得た。また、正極活物質中のポリアニリンの組成が2重量%のものについては、加熱温度を室温~140℃、圧力を100~1000kgf/cm<sup>2</sup>とし、10~30秒間熱圧着することにより気孔率を調整して正極11を得た。正極11の気孔率は水銀圧入法で測定した。このアルミニウム箔12にニッケル製の正極リード13を溶接して正極電極14を得た。

【0027】また、厚さ100μmの金属リチウム箔15を、厚さ20μmの銅箔16に圧着して負極を作製し、更に銅箔16にニッケル製の負極リード18を溶接して負極電極17とした。更に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/lの濃度となるようにエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒(体積比1:2)に溶解した電解液19を用意した。

【0028】得られた正極電極14（ポリアニリンの含有率が0.5～5重量%であり気孔率約40%のもの、ポリアニリンの含有率が2重量%であり気孔率2～75%のもの）、負極電極17及び電解液19を用いて、図2に示す充放電試験用セル20を作製した。充放電試験用セル20は、ガラス容器21とシリコンゴム栓22を主体として構成され、シリコンゴム栓22でガラス容器21を密閉できるようになっている。正極電極14及び負極電極17は、正極リード13及び負極リード18をシリコンゴム栓22に刺してそれぞれのリード13、18の先端が充放電試験用セル20の外部に出るようにしてシリコンゴム栓22に固定された。正極リード13と負極リード18は図示しないポテンシオガルバノスタットに接続された。また、正極電極14と負極電極17とをセパレータ23であるポリプロピレン製の多孔質膜で覆った。ガラス容器21内に電解液19を注入した後にシリコンゴム栓22でガラス容器21を密閉した。

【0029】ポテンシオガルバノスタットを用いて、正極活物質当たり50mA/gの定電流で正極を4.3Vまで充電した。次に、正極活物質当たり50mA/gの定電流値で3.0Vあるいは2.4Vまで放電することを繰り返して、3.0～4.3Vあるいは2.4～4.3Vの電圧範囲で充放電を行った。

【0030】（比較例）マンガン酸リチウム（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、正極活物質）の粉体10gとバインダであるエチレンプロピレンゴム1gとカーボンブラック1gを15gのトルエンに入れて混合し、このスラリーをアルミニウム箔に塗布したこと以外は上記と同様にして充放電試験用セルを組み立てた。

【0031】図3には、充放電の電圧範囲を3.0～4.3Vとした実施例の正極及び比較例の正極のサイク

「表1」

温度(℃)	圧力(kgf/cm <sup>2</sup> )	熱圧着時間(秒)	正極の気孔率(%)
25	—	—	75
25	100	10	71
25	100	30	65
25	500	10	60
25	500	30	45
100	1000	10	38
100	1000	30	18
120	1000	30	11
130	1000	30	5
140	1000	30	2

【0035】本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。例えば、本発明のリチウム電池に用いられる負極活物質としては、金属リチウム、 $\text{Li-Al}$ 合金、 $\text{Li-Mn}$ 合金、 $\text{Li-Pb}$ 合金、炭素材等を用いることができる。また、本発明のリチウム電池に用いられる電解液の電解質

\*ル数と放電容量の関係を示す。比較例ではサイクル数が増えるにつれて放電容量が低下するが、実施例の結果から明らかなように、マンガン酸リチウムにポリアニリンを被覆することで、放電容量の低下が防止された。比較例の正極の容量低下の原因は、電解液中に生成したHFにより、マンガン酸リチウムが溶解してマンガンが電解液に溶出したためと推定される。一方、実施例では、導電性高分子をマンガン酸リチウムに被覆することで、電解液とマンガン酸リチウムとの直接的な接触が妨げられたために、マンガンの溶出が抑制され、放電容量の低下が抑えられたと推定される。

【0032】図4には、充放電の電圧範囲を2.4～4.3Vとした実施例の正極と比較例の正極のサイクル数と放電容量の関係を示す。比較例では、サイクル数が増えるに従い放電容量が急速に低下した。放電容量の低下が激しくなる原因の一つとして、低電圧領域の放電でマンガン酸リチウムにリチウムが過剰に挿入されて結晶構造の変化によるマンガン酸リチウムの体積膨張が起こり、正極がアルミニウム箔から剥離したためと推定される。これに対し、実施例では放電容量の低下が少なかった。この原因は十分に解明されていないが、ポリアニリンを通してマンガン酸リチウム全体に緩やかにリチウムイオンが挿入されることに関係していると考えられる。よって、実施例の正極は、3.0V以下まで放電すると急激に放電容量の低下が起こるというマンガン酸リチウムの欠点を緩和することができた。

【0033】表1には、正極の熱圧着の条件と気孔率の関係を示す。図5には、正極の気孔率と1サイクル目の放電容量の関係を示す。気孔率が40%付近で放電容量が大きくなっていることがわかる。

【0034】

としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等を例示することができる。

【0036】更に、本発明のリチウム電池に用いられる電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ベンゾニト

リル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサソ、ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジブチルカーボネート及びこれらの混合溶媒等を例示することができる。

【0037】更に、本発明のリチウム電池の正極活物質として、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、クロム酸リチウム等を用いても良い。更にまた、本発明のリチウム電池の形状は、円筒型、角形、コイン型、シート型等であっても良い。また、本発明のリチウム電池の正極は、正極活物質複合体のみからなるものでなく、必要に応じて、炭素材、導電性高分子の粉体等の導電助剤や、ポリフッ化ビニリデン、ポリ4フッ化エチレン等のバインダーを添加しても良い。

#### 【0038】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明のリチウム電池は、正極活物質の表面に導電性高分子が被覆された正極が備えられており、電解液が直接正極活物質に接触することがなく、電解液に正極活物質が溶出することがないので、正極活物質の重量当たりの容量の低下を防いで充放電サイクルの進行に伴うリチウム電池の容量の低下を防止できる。

【0039】また、本発明のリチウム電池は、正極活物質複合体からなる多孔質な正極を備えているので、電解液が正極活物質複合体の表面に達して、リチウムイオンの拡散速度を大きくなって正極の内部抵抗を小さくすることが可能となり、リチウム電池のエネルギー密度を高くすることができる。

【0040】また、本発明のリチウム電池に、正極活物質として $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ ) または $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  (MはCo、Ni、Fe、Mg、Ba、Ag、Nbのうちの少なくとも1種以上の元素、 $0 < x \leq 2$ 、 $0 \leq y < 2$ ) なる組成のマンガン酸リチウムを用い\*

\* た場合は、 $\text{LiPF}_6$ を含む電解液の分解により生成するHFによるマンガンの溶解が導電性高分子により防がれて、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ または $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ の重量当たりの放電容量の低下を防ぐことができる。また、導電性高分子としてポリアニリンを用いた場合には、マンガン酸リチウムを3.0V以下まで放電しても、過剰なリチウムイオンがポリアニリンによってマンガン酸リチウム全体に緩やかに挿入されるので、サイクル進行による急激な放電容量の低下を防ぐことができる。

【0041】本発明のリチウム電池は、導電性高分子として、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン、ポリアセン、ポリアズレン、ポリフェニレンビニレンの少なくとも1種以上を含むものを用いており、これらの導電性高分子は電気伝導度が高いので、リチウム電池の正極の内部抵抗を小さくしてリチウム電池のエネルギー密度を高くすることができる。

【0042】本発明のリチウム電池の正極の製造方法は、正極活物質粒子の表面に導電性高分子を被覆して正極活物質複合粒子を形成し、該正極活物質複合粒子群を加圧することにより前記正極活物質複合粒子同士を圧着するので、サイクル進行に伴う容量の低下を防ぐとともに、リチウム電池のエネルギー密度を高くすることが可能なリチウム電池の正極を製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 正極活物質に導電性高分子を被覆した正極活物質複合体の微細構造を示す概念図である。

【図2】 充放電試験用セルを示す斜視図である。

【図3】 実施例の正極及び比較例の正極の充放電サイクル回数と放電容量との関係を示す図である。

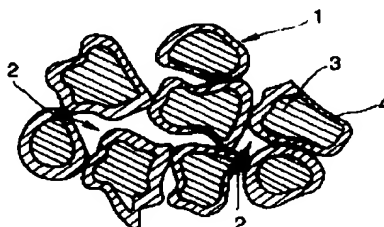
【図4】 実施例の正極及び比較例の正極の充放電サイクル回数と放電容量との関係を示す図である。

【図5】 正極の気孔率と放電容量との関係を示す図である。

#### 【符号の説明】

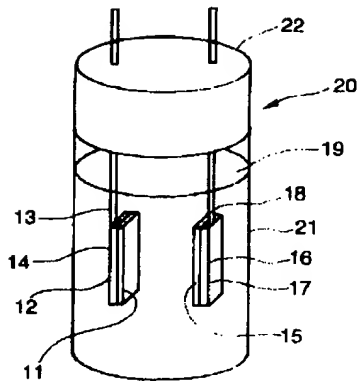
- 1 正極活物質複合体
- 2 空孔
- 3 正極活物質
- 4 導電性高分子

【図1】

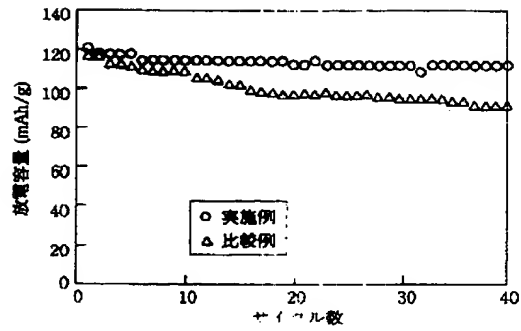




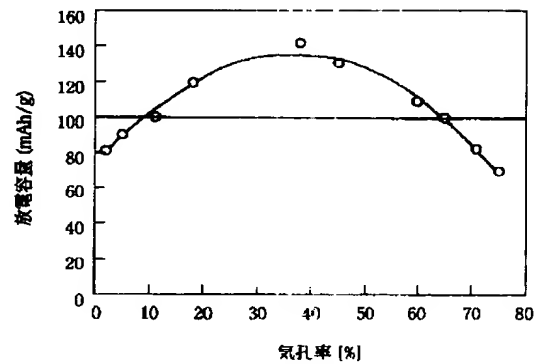
【図2】



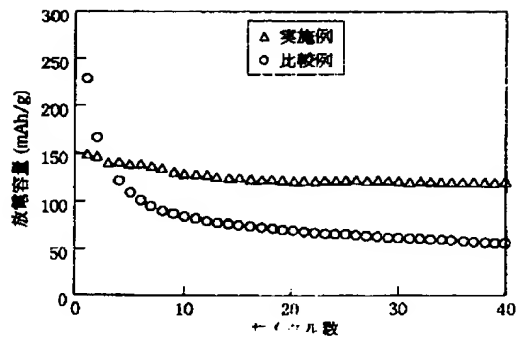
【図3】



【図5】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 芳尾 真幸  
佐賀県佐賀市本庄町本庄592-29  
(72)発明者 野口 英行  
佐賀県佐賀郡諸富町特富1684  
(72)発明者 橋本 勉  
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三  
菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 田島 英彦  
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三  
菱重工業株式会社長崎研究所内  
(72)発明者 橋崎 克雄  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内